

# EUROPEAN PATENT OFFICE

(3)

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08008163  
PUBLICATION DATE : 12-01-96

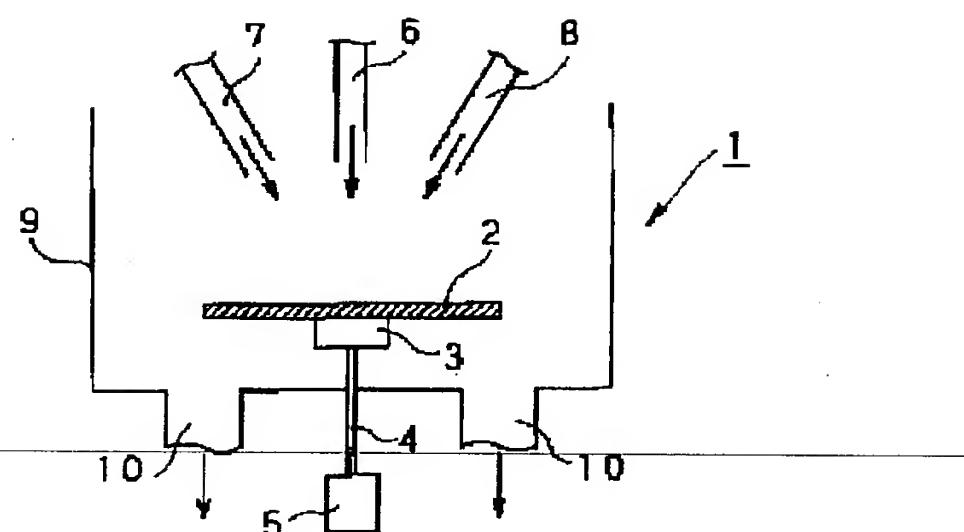
APPLICATION DATE : 21-06-94  
APPLICATION NUMBER : 06138557

APPLICANT : SONY CORP;

INVENTOR : IKEDA RIKIO;

INT.CL. : H01L 21/027 C23F 1/00 G03F 7/32

TITLE : PATTERN FORMATION METHOD



ABSTRACT : PURPOSE: To suppress collapse phenomena even in case of forming a fine resist pattern by using the final rinse liquid lower in surface tension than normal pure water at least at the final stage of the rinse after developing a photoresist film.

CONSTITUTION: Selective exposure is applied to a wafer 2, where a resist film is made on a substrate, according to the specified pattern, and then this wafer 2 is retained on the stage 13 of a processor 1. While rotating the wafer 2, developer is supplied from a nozzle 6 for supply of developer so as to perform development. Then, while rotating the wafer 2, the supply of pure water at normal temperature is started from a nozzle 7 for supply of pure water at normal temperature so as to wash away the developer. It is supplied with pure water where an interface activator lower in surface tension than the pure water at normal temperature as the final rinse liquid from the nozzle 8 for supply of the final rinse liquid. Then, the supply of this rinse liquid is stopped, and the number of revolutions of the wafer 2 is raised to dry the water 2.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

1095

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-8163

(13)公開日 平成8年(1996)1月12日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 01 L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F·I

技術表示箇所

C 23 F 1/00

1 0 2

9352-4K

G 03 F 7/32

5 0 1

H 01 L 21/ 30

5 6 9 F

5 6 9 E

審査請求 未請求 請求項の数8 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平6-138557

(22)出願日

平成6年(1994)6月21日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 田島 和浩

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内

(72)発明者 池田 利喜夫

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内

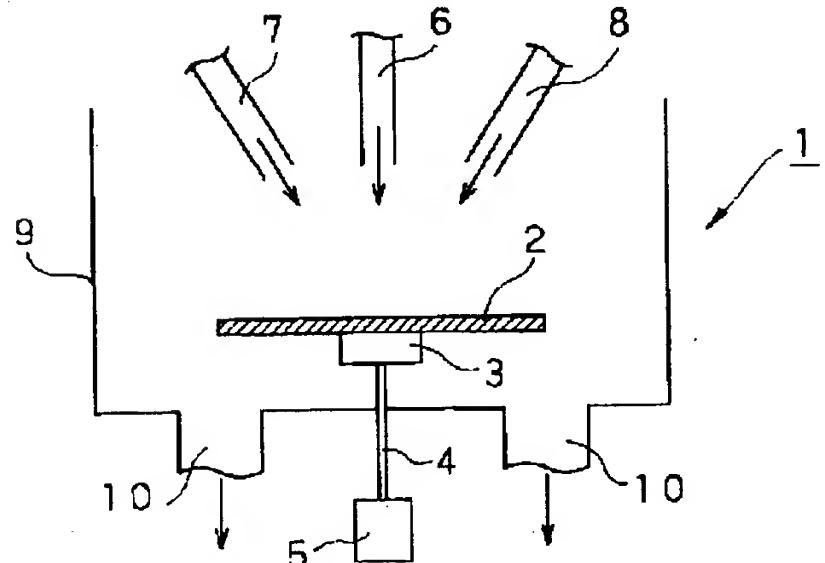
(74)代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54)【発明の名称】 パターン形成方法

(57)【要約】

【構成】 選択露光が施されたフォトレジスト塗膜が形成されたウェハ2に対して現像液供給用ノズル6から現像液を供給して該フォトレジスト塗膜を現像した後、常温の純水供給用ノズル7から常温の純水を供給して現像液を洗浄し、最終リシス液供給用ノズル8から界面活性剤を添加した純水、常温よりも高い温度に加熱された温純水、有機溶媒等、常温の純水よりも表面張力の低い液体のいずれかを供給してウェハ2上のリシス液の表面張力を低下させてから、スピンドル乾燥を行い、所望のレジスト・パターンを形成する。

【効果】 レジスト・パターンに倒壊現象を発生させることなく、フォトレジスト塗膜を微細にパターニングできる。このため、エキシマレーザ・リソグラフィによる微細パターン形成の信頼性を大幅に向上させることができとなり、半導体装置のさらなる高集積化を図ることも可能となる。



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 選択露光が施されたフォトレジスト塗膜が形成されたウェハに対して現像液を供給し、該フォトレジスト塗膜を現像する現像工程と、常温の純水よりも表面張力の低い最終リノス液を少なくともリノスの最終段階で用いることにより前記現像液を除去するリノス工程と、前記ウェハを乾燥させる乾燥工程とを経て所望のレジスト・パターンを形成するパターン形成方法。

【請求項2】 前記最終リノス液は、前記リノス工程の途中から常温の純水と併用されることを特徴とする請求項1記載のパターン形成方法。

【請求項3】 前記最終リノス液は、前記リノス工程の最終段階において単独で用いられることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のパターン形成方法。

【請求項4】 前記最終リノス液は、前記リノス工程の全般を通じて用いられることを特徴とする請求項1記載のパターン形成方法。

【請求項5】 前記最終リノス液は、常温よりも高い温度に加熱された温純水であることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項6】 前記最終リノス液は、界面活性剤を添加した純水であることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項7】 前記最終リノス液は、有機溶媒であることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項8】 前記最終リノス液は、純水との混合系において極小沸点を与える化合物の蒸気とウェハ上に保持された純水層とを接触させることにより成立する気相一液相平衡下で該ウェハ上に調製される混合溶液であることを特徴とする請求項1記載のパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フォトレジスト塗膜を現像した後、洗浄して所望のレジスト・パターンを形成するパターン形成方法に関するものであり、特に、半導体装置の製造工程において、微細なレジスト・パターンを精度よく形成するためのものである。

## 【0002】

【従来の技術】半導体装置においては、そのデータ集積度が上がるに従って、より微細なパターンが要求されるようになってきている。具体的には、4 MDRAMで $0.80\mu m$ 、1.6 MDRAMで $0.50\mu m$ 、64 MDRAMでは $0.35\mu m$ 、256 MDRAMでは $0.25\mu m$ といった微細な最小加工寸法の回路パターンが必要とされている。

【0003】そして、このような微細な加工を行うため、フォトリソグラフィー工程では、使用する露光光の

短波長化や、フォトレジスト材料の研究が進められ、成果を上げてきている。

【0004】さらに、上述のようなフォトレジスト材料のベース樹脂として代表的なフェノールノボラック系樹脂と基板との密着性の弱さを改善するために、基板表面をヘキサメチルジシラザン(HMDS)によって疎水化処理しておくといった技術も実用化されている。これは、親水性の基板上に疎水性のフォトレジスト塗膜を形成すると、現像処理や洗浄処理によって、レジスト・パターンが倒壊したり、剥がれたりしやすいため、基板表面を予め疎水化してフォトレジスト塗膜との密着性を高めることを意図したものである。

【0005】以上のように、種々の技術が適用されることにより、256 MDRAMに対応する $0.25\mu m$ 程度の微細加工が可能となりつつある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、256 MDRAM以降、即ち $0.25\mu m$ 以下のパターン形成においては、再びレジスト・パターンの倒壊現象が問題となってくる。

【0007】レジスト・パターンの倒壊現象は、レジスト・パターン間のリノス液を乾燥させるときの表面張力が原因であると、マイクロプロセス・コンファレンス、講演番号A-3-4、1993年7月に発表されている。即ち、リノス液として非常に表面張力の高い常温の純水を用いる場合、図3に示されるように、乾燥時に、この常温の純水32が基板30上のレジスト・パターン31間にa方向に移動すると、レジスト・パターン31間にb方向の強い引力が発生する。このため、常温の純水32が除去されたときには、図4に示されるように、レジスト・パターン31が倒壊してしまう。そして、レジスト・パターン31間に生じる引力は、リノス液の表面張力に比例し、パターン間隔に反比例すると考えられるため、パターンが微細化されるほど、レジスト・パターンの倒壊が発生しやすくなる。

【0008】そこで本発明は、かかる従来の実情に鑑みて提案されたものであり、さらなる微細なレジスト・パターンを形成する場合にも倒壊現象を抑制できるパターン形成方法を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係るパターン形成方法は、上述の目的を達成するために提案されるものであり、選択露光が施されたフォトレジスト塗膜が形成されたウェハに対して現像液を供給し、該フォトレジスト塗膜を現像する現像工程と、常温の純水よりも表面張力の低い最終リノス液を少なくともリノスの最終段階で用いることにより前記現像液を除去するリノス工程と、前記ウェハを乾燥させる乾燥工程とを経て所望のレジスト・パターンを形成するものである。

【0010】現像液を最も効果的に洗浄可能な洗浄液は

純水であるが、常温の純水は非常に表面張力が大きい。そこで、本発明においては、少なくともリヌスの最終段階に常温の純水よりも表面張力が低い最終リヌス液を用いることにより、ウェハ上に存在するリヌス液の表面張力を低減させようとするものである。

【0011】これには、リヌス工程の初期にはリヌス液として常温の純水を用い、その後常温の純水から最終リヌス液に切り替える方法、リヌス工程の途中から該リヌスの最終段階まで常温の純水と最終リヌス液とを併用し続ける方法、リヌス工程の途中から一定時間常温の純水と最終リヌス液を併用してから常温の純水の供給を停止してリヌス工程の最終段階では最終リヌス液を単独で用いる方法が挙げられる。また、現像液を十分に洗浄することが可能であれば、リヌス工程の全般を通じて常温の純水と最終リヌス液を併用してもよいし、リヌス工程の全般を通じて最終リヌス液を単独で用いてもよい。

【0012】最終リヌス液としては、常温の純水よりも表面張力が低く、この常温の純水との相溶性の高いものが好ましく、常温よりも高い温度に加熱された温純水、界面活性剤を添加した純水、純水との相溶性を有する種々の有機溶媒等が使用可能である。

【0013】例えば、常温(23°C)における純水の表面張力が72.3 dyn/cmであるのに対し、90°Cに加熱された温純水の表面張力は60.7 dyn/cmまで低減する。また、界面活性剤を添加した純水は、界面活性剤の種類や濃度によって表面張力を大幅に低減させることができある。また、有機溶媒においては、例えば、エチルアルコールの表面張力は24.1 dyn/cmであり、エチルアルコールが単独で保持されているウェハに対してスピンドロップを行った場合には、最小加工寸法0.12 μm程度のレジスト・パターンの倒壊をも抑制できることが予想される。なお、エチルアルコール以外にも、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド等が使用可能である。

【0014】なお、上述のようにして最終リヌス液を使用した場合には、リヌス工程後、スピンドロップ等、従来公知の乾燥方法にて乾燥すればよい。

【0015】また、最終リヌス液としては、純水との混合系において極小沸点を与える化合物の蒸気とウェハ上に保持された純水層とを接触させることにより成立する気相-液相平衡下で該ウェハ上に調製される混合溶液を用いてもよい。この場合にはウェハを共沸点以上に加熱すれば、スピンドロップを行う必要がない。具体的には、現像後、純水にて現像液を十分に洗浄してから、純水との混合系において極小沸点を与える化合物の蒸気を供給して、気相-液相平衡下で混合液体を調製することによって、100°Cより低い温度にウェハを加熱しても、ウェハ上の水分を気化させることができるものである。なお、ウェハの加熱にはランプ加熱を適用して好適であ

る。

【0016】なお、純水との混合系において極小沸点を与える化合物としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。沸点78.3°Cのエチルアルコールは、純水との混合系において、大気圧下、エチルアルコール89.43 mol%にて78.15°Cの極小沸点を示し、沸点82.4°Cのイソプロピルアルコールは、純水との混合液体において、大気圧下、イソプロピルアルコール91.32 vol%にて極小沸点80.1°Cを示す。なお、混合溶液を共沸混合物の組成となるよう調製することによって、最も低い温度(共沸点)にて該混合溶液を気化させることが可能となるが、本発明においては、必ずしも、混合溶液を共沸混合物の組成に調製せずとも、気化可能であればよい。また、雰囲気を減圧とすることによって、一層低温にて上記混合溶液を気化させてもよい。

【0017】ところで、本発明を適用してパターンが形成されるウェハの構成は何ら限定されるものではない。例えば、フォトレジスト塗膜は、アジド系等の増感剤を含有するノボラック系ポジ型フォトレジスト材料より構成してもよいし、アルカリ可溶樹脂、溶解阻止剤、光酸発生剤よりなるポジ型3成分系や、フェノール性水酸基を保護したアルカリ可溶樹脂、光酸発生剤よりなるポジ型2成分系等の化学增幅系レジスト材料であってもよい。

#### 【0018】

【作用】本発明を適用すると、乾燥工程におけるレジスト・パターンの倒壊現象が抑制できる。これは、リヌス工程が終了した時点では、ウェハ上に保持されているリヌス液の表面張力が小さくなっているため、乾燥時に発生する引力を小さく抑えられるからである。

【0019】特に、純水との混合系において極小沸点を与える化合物の蒸気とウェハ上の純水との混合溶液をウェハの加熱により気化させる場合には、スピンドロップを必要としないため、ウェハ上の純水がレジスト・パターン間をほとんど移動せず、パターン間に表面張力による引力をほとんど発生させない。

【0020】したがって、本発明を適用して、現像後のリヌス工程および乾燥工程を行うと、微細なレジスト・パターンを倒壊させることなく、このレジスト・パターンをマスクとしたエッティング等の次工程が正確に行えるようになる。また、これによって、回路パターンのさらなる微細化を図ることも可能となる。

#### 【0021】

【実施例】以下、本発明に係るパターン形成方法を適用した具体的な実施例について説明する。

#### 【0022】実施例1

本実施例は、最終リヌス液として界面活性剤を添加した純水を用い、フォトレジスト塗膜の現像工程後、リヌス工程の途中で、ウェハに供給するリヌス液を常温の純水

から界面活性剤を添加した純水に切り替え、その後、スピンドル乾燥を行い、所望のレジスト・パターンを形成した例である。

【0023】ここでは、現像工程、 rins 工程、乾燥工程における一連の処理を図1に示される処理装置1によって行った。この処理装置1はウェハ2をチャックするステージ3、該ステージ3に接続するスピンドル4、該スピンドル4を回転させるモータ5、現像液供給用ノズル6、常温の純水供給用ノズル7、最終 rins 液供給用ノズル8より構成されるものである。また、ウェハ2上から振り切られた現像液、純水、最終 rins 液の飛散を防止する現像カップ9、これらの振り切られた液体を系外へ除去するための排液口10が設けられている。なお、各ノズルに現像液、純水、最終 rins 液のいずれかを供給する各供給管（図示せず。）には、それぞれバルブが設けられ、各ノズルへの液体の供給開始／停止が制御できるようになされている。

【0024】そして、実際に処理を行うには、予め、基板上に化学增幅型レジスト材料（シブレー社製、商品名：XP8843）よりなるレジスト塗膜が形成されたウェハ2に対して、KrFエキシマレーザステッパーにて線幅0.25μmの所定のパターンに従って選択露光を施してから、このウェハ2を、上述の処理装置1のステージ3に保持した。そして、このウェハ2を30rpmにて回転させながら、現像液供給用ノズル6より、東京応化工業社製、商品名NMD-W（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.38%含有）なる現像液を供給し、この現像液がウェハ表面を被覆したら、現像液の供給を停止すると共にウェハ2の回転を停止して約30秒間現像を行った。

【0025】その後、ウェハ2を1000rpmにて回転させながら、常温の純水供給用ノズル7から常温の純水の供給を開始して現像液を洗い流した。約10秒後、この常温の純水の供給を停止すると共に、最終 rins 液供給用ノズル8から最終 rins 液として界面活性剤が添加された純水を供給し始め、さらに約10秒後、該界面活性剤が添加された純水の供給を停止した。続いて、ウェハ2の回転数を3000rpmに上げ、界面活性剤が添加された純水を振り切ってウェハ2を乾燥させた。

【0026】以上の処理により、0.25μmのレジスト・パターンが、倒壊したり、剥がれたりすることなく形成できた。

#### 【0027】実施例2

本実施例は、最終 rins 液として90℃に加熱された温純水を用い、 rins 工程の途中から常温の純水と温純水を併用し、一定時間併用してから、 rins 工程の最終段階では上記温純水を単独で用いた例である。

【0028】なお、本実施例においては、最終 rins 液供給用ノズル8から界面活性剤が添加された純水を供給する代わりに90℃に加熱された温純水を供給するよう

になされている以外は、実施例1にて用いたのと同様の構成を有する処理装置を用いた。

【0029】そして、ウェハ2の現像工程までは実施例1と同様にして行った後、ウェハ2を1000rpmにて回転させながら、常温の純水供給用ノズル7より常温の純水の供給を開始し、10秒後、最終 rins 液供給用ノズル8より90℃に加熱された温純水の供給も開始した。その後、約2秒後に上記温純水を供給し続けながら、常温の純水の供給を停止して、上記温純水にてウェハが被覆されたら、該温純水の供給も停止した。続いて、ウェハ2の回転数を3000rpmに上げ、この温純水を振り切ってウェハ2を乾燥させた。

【0030】以上の処理により、0.25μmのレジスト・パターンが、倒壊したり、剥がれたりすることなく形成できた。

#### 【0031】実施例3

本実施例は、最終 rins 液としてエチルアルコールを用い、 rins 工程の途中から常温の純水とエチルアルコールを併用し、一定時間併用してから、 rins 工程の最終段階ではエチルアルコールを単独で用いた例である。

【0032】なお、本実施例においては、最終 rins 液供給用ノズルから界面活性剤が添加された純水を供給する代わりにエチルアルコールを供給するようになされている以外は実施例1にて用いたのと同様の構成を有する処理装置を用いた。

【0033】そして、ウェハの現像工程までは実施例1と同様にして行った後、ウェハを1000rpmにて回転させながら、常温の純水の供給を開始して、10秒間現像液を洗い流したら、最終 rins 液としてエチルアルコールの供給も開始した。約2秒後に上記温純水を供給し続けながら、常温の純水の供給を停止して、エチルアルコールにてウェハが被覆されたら、該エチルアルコールの供給も停止した。続いて、ウェハの回転数を3000rpmに上げ、このエチルアルコールを振り切ってウェハを乾燥させた。

【0034】以上の処理により、0.25μmのレジスト・パターンが、倒壊したり、剥がれたりすることなく形成できた。

#### 【0035】実施例4

本実施例は、最終 rins 液として、イソプロピルアルコールの蒸気とウェハ上に保持された純水とが接触する気相-液相平衡状態にて該ウェハ上で調製される混合溶液を用いた例である。

【0036】ここでは、現像工程、 rins 工程、乾燥工程における一連の処理を図2に示される処理装置11によって行った。この処理装置11は、ウェハ2をチャックするステージ3、該ステージ3に接続するスピンドル4、該スピンドル4を回転させるモータ5、現像液供給用ノズル6、常温の純水供給用ノズル7、イソプロピルアルコールの蒸気を供給するため蒸気供給用ノズル1

8、さらにはウェハ2を加熱するためのIRランプ20よりなる。なお、現像カップ19は密閉可能な容器とされ、排気および排液を行うための排液口10が設けられている。

【0037】この処理装置11においては、現像液および常温の純水の供給開始／停止が制御できるのみならず、蒸気供給用ノズル18からのイソプロピルアルコールの蒸気の供給開始／停止、IRランプ20による加熱の開始／停止も制御できるようになされている。

【0038】そして、実際に処理を行うには、現像工程および常温の純水にて10秒間現像液を洗い流す工程までは実施例1と同様にして行い、その後、該常温の純水の供給を停止すると共にウェハ2の回転を停止して、ウェハ2上に純水の被膜を形成した。次いで、蒸気供給用ノズル18よりイソプロピルアルコールの蒸気を供給すると共に、IRランプ20によりウェハ2を加熱した。

【0039】このとき、イソプロピルアルコールの蒸気とウェハ上に保持された純水層とが接触することにより成立する気相－液相平衡下で該ウェハ上に混合溶液が調製される。イソプロピルアルコールと純水との混合系においては、大気圧下、イソプロピルアルコール91.32 vol%にて極小沸点80.1°Cを示すため、ウェハが80.1°C以上に加熱されると、ウェハ2上の混合溶液は気化される。

【0040】このため、上述の操作により、スピンドル乾燥させずともウェハ2上の水分が気化してウェハ2が乾燥し、0.25μmのレジスト・パターンが倒壊したり、剥がれたりすることなく形成できた。

【0041】なお、本発明は上述の実施例に示したものに限られない。例えば、実施例1においては、予め調製しておいた界面活性剤が添加された純水を最終リーンス液として用いたが、リーンス工程の全般を通じて常温の純水を供給して途中からこの常温の純水に界面活性剤を添加するようにしてもよい。これは、例えば、常温の純水供給用ノズル7内あるいはこれに接続する供給管の中途部に界面活性剤を供給するための供給管を接続すると共に、該界面活性剤の供給の開始／停止をバルブによって制御するようにしておくことによって実現できる。また、実施例2、実施例3にて供給される最終リーンス液

を、リーンス工程の途中で常温の純水と併用するのではなく、常温の純水の供給停止と同時に供給開始するようにしてもよい。さらに、実施例4においては、密閉系内を減圧し、共沸点を大気圧下に比して低くした状態にて、混合溶液を気化させてもよい。

【0042】

【発明の効果】以上の説明から明かなように、本発明に係るパターン形成方法を適用すると、レジスト・パターンの倒壊現象が抑制され、フォトレジスト塗膜の微細なバターニングが可能となる。

【0043】このため、半導体装置の製造プロセスにおけるフォトリソグラフィ工程に本発明を適用すると、エキシマレーザ・リソグラフィによる微細パターン形成の信頼性を大幅に向上させることが可能となる。また、さらなる微細加工をも可能となるため、半導体装置の高集積化への貢献は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るパターン形成方法にて使用する処理装置の一構成例を示す模式図である。

【図2】本発明に係るパターン形成方法にて使用する処理装置の他の構成例を示す模式図である。

【図3】レジスト・パターン間を常温の純水が移動する状態を示す模式的斜視図である。

【図4】常温の純水が除去されてレジスト・パターンが倒壊した状態を示す模式的斜視図である。

【符号の説明】

1, 11 処理装置

2 ウェハ

3 ステージ

30 4 スピンドル

5 モータ

6 現像液供給用ノズル

7 常温の純水供給用ノズル

8 最終リーンス液供給用ノズル

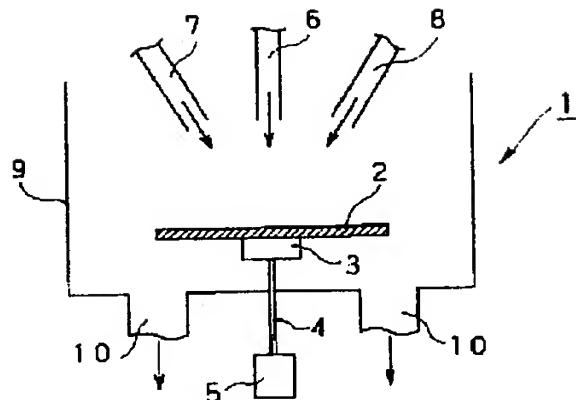
9, 19 現像カップ

10 排液口

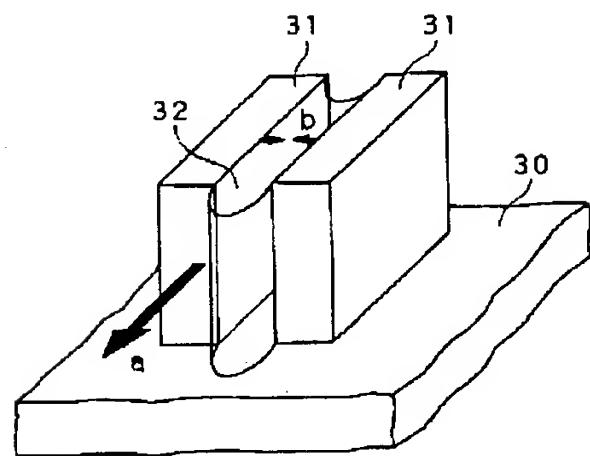
18 蒸気供給用ノズル

20 IRランプ

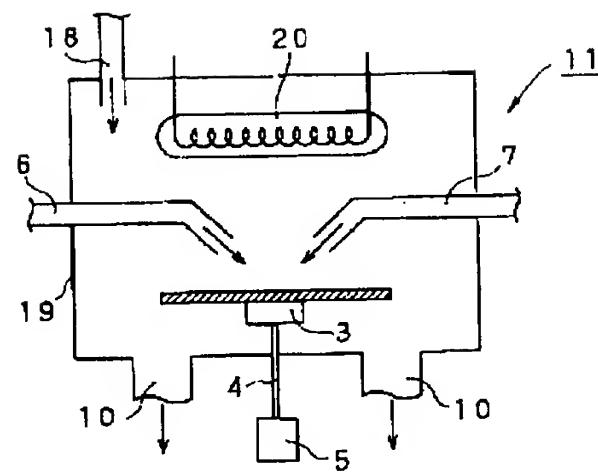
【図1】



【図3】



【図2】



【図4】

